Ueber die Konstitution des sog. Isocamphers und die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution bei gesättigten hydroaromatischen Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität

zu Göttingen

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Hans Schlubach

aus Hamburg.

Göttingen 1912.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei

(W. Fr. Kaestner).

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen von Juli 1911 bis Juni 1912 auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. O. Wallach ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach nochmals meinen ergebensten Dank für die mannigfache wissenschaftliche Anregung und Unterstützung wie auch für das mir stets bewiesene große Wohlwollen auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution bei gesättigten hydroaromatischen Ketonen.

A. Theoretischer Teil 1
B. Experimenteller Teil 11

Darstellung von:

1. Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5 12
2. Dimethyl-1-3-cyklohexanon-5 14
3. Versuche zur Darstellung von Trimethyl-1-3-5-cyklohexanon-4 16
   a. Trimethyl-1-3-5-hexanol-5 16
   b. Tetrahydromesitylen 17
   c. Glykol des Tetrahydromesitylen 18
   d. Nitrosochlorid des Tetrahydromesitylen . . 19
   e. Nitrolpiperid 20

II. Über die Konstitution des sog. Isocamphers $C_{10}H_{16}O$ und seines Reduktionsproduktes $C_{10}H_{18}O$.

A. Theoretischer Teil 21
B. Experimenteller Teil 29

1. Darstellung des Isocamphers aus Fenchon . . . 29
   a. Fenchonnitrimin 29
   b. Isocampher 30
   c. Dihydroisocampher 31
   d. Abbau mit Hypobromit zur Säure $C_9H_{16}O_2$. 32
   e. Amid der Säure $C_9H_{16}O_2$ 32
   f. Oxim des Isocamphers 33
   g. Reduktion des Oxims 34
   h. Harnstoff der Base 34

Seite

2. Darstellung des Isocamphers aus Campher . . . 35
   a. Camphernitrimin 35
   b. Isocampher 35
   c. Oxim des Isocamphers 36
   d. Reduktion des Oxims 36

III. Anhang. Über die Additionsprodukte von Schwefelammon an ungesättigte hydroaromatische Ketone.
   a. Δ^6-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5 39
   b. Δ^6-Dimethyl-1-3-cyklohexenon-5 40
   c. Δ^1-Menthenon 41
   d. Δ^4-Menthenon 41
   e. Isothujon 41

I. Über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Konstitution bei gesättigten hydroaromatischen Ketonen.

A. Theoretischer Teil.

Das Problem: wie findet die Konstitution einer Verbindung in ihren physikalischen Eigenschaften Ausdruck? hat schon seit langer Zeit das Denken der Chemiker beschäftigt. Um nur an einen der bedeutendsten Erfolge, die auf diesem Gebiete errungen wurden, zu erinnern, sei die namentlich von Brühl ausgebaute Methode genannt, die Molekularrefraktion zur Konstitutionsbestimmung selbst komplizierterer Gebilde zu benutzen.

Einer der ersten Versuche, Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und chemischen Eigenschaften aufzudecken, dürfte wohl die von Hermann Kopp im Jahre 1842 [1]) veröffentlichte Mitteilung über beobachtete Siedepunktsregelmäßigkeiten sein. Er fand auf Grund der vorhandenen, freilich zum Teil recht ungenauen Angaben, daß gleichen Unterschieden im Bau homologer organischer Reihen gleiche Unterschiede in den Siede-

1) Ann. 41 (19) 169.

punkten entsprächen. Er machte auch den Versuch, den Siedepunkt als eine additive Eigenschaft, die sich aus den einzelnen Komponenten einer Verbindung ableiten ließe, darzustellen, fand aber später in der Tatsache, daß isomere Körper nicht, wie er als Konsequenz seiner Theorie annehmen mußte, die gleichen, sondern zum Teil recht verschiedene Siedepunkte zeigen, ein so starkes Gegenargument, daß er letztere Ansicht fallen lassen mußte. Ebenso wurde später durch genauere Siedepunktsbestimmungen, die namentlich von Linnemann[1]) ausgeführt wurden, erwiesen, daß auch die Differenzen in den Siedepunkten, wie Kopp gemeint hatte, nicht vollkommen konstant sind.

Es ist zur Zeit unerklärlich, welchem Einfluß diese Abweichungen zuzuschreiben sind; nur eine Fehlerquelle ist schon genügend klar. Wir wissen, wie sehr die Siedetemperatur vom Druck abhängig ist. Nun beziehen wir alle Siedepunkte auf den willkürlich gewählten Druck von 760 mm. Wenn das Daltonsche Gesetz, daß die Spannkraft der Dämpfe aller Flüssigkeiten in gleichen Abständen von ihren betreffenden Siedepunkten gleich sind, richtig wäre, müßten die Siedepunktsabstände unter jedem beliebigen Druck gleich sein. Da es aber ganz sicher bewiesen ist, daß dies durchaus nicht der Fall ist, und es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, eine einwandfreie allgemeine Formulierung der Beziehungen zwischen Druck und Siedepunkt zu finden, so ist es ganz klar, daß wir einen Fehler machen, wenn wir die Siedepunktsdifferenzen willkürlich bei 760 mm Druck vergleichen.

---

1) Ann. 162, 39.

Weiter ergibt sich aus dem schon erwähnten Umstand, daß isomere Körper nicht bei gleichen Temperaturen sieden, daß die Anordnung der Atome im Molekül von ganz wesentlichem Einfluß auf den Siedepunkt ist. Wenn auch die Theorien van't Hoffs uns einigen Einblick in den Bau der Moleküle gegeben haben, so wird uns doch gerade durch diese Arbeiten klar, wie wenig entwickelt unsere Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome eigentlich sind, und wie sehr sie noch einer Ausgestaltung bedürfen. Auch hier sind wir also bis jetzt keineswegs imstande, die Verhältnisse mit genügender Klarheit zu übersehen, und es wäre daher verfrüht, allgemeine Gesetzmäßigkeiten ableiten zu wollen, wo überhaupt die einfachsten Grundlagen noch fehlen.

Wenn wir uns alle diese Schwierigkeiten vergegenwärtigen, die einer Erklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Siedepunkt entgegenstehen, so können wir uns nicht mehr wundern, wenn die Resultate nicht mit der mathematischen Schärfe eintreffen, wie wir es wohl bei anderen Gesetzmäßigkeiten gewohnt sind, und wir müssen uns begnügen, wenn nur annähernd stimmende Werte eine gewisse Regelmäßigkeit durchblicken lassen.

Während bis jetzt namentlich aliphatische Verbindungen hinsichtlich ihres Siedepunktes verglichen wurden, soll es der Zweck der vorliegenden Arbeit sein, einige allgemeine Gesichtspunkte, die sich bei den hydroaromatischen Körpern und zwar speziell bei den gesättigten Ketonen ableiten lassen, aufzustellen.

Um nun wenigstens den einen Fehler, nämlich die Heranziehung ungenau bestimmter Siedepunkte zum Vergleich nach Möglichkeit auszuschalten, war es nötig,

die Konstanten einiger Ketone neu zu bestimmen. Es waren dies folgende Körper:

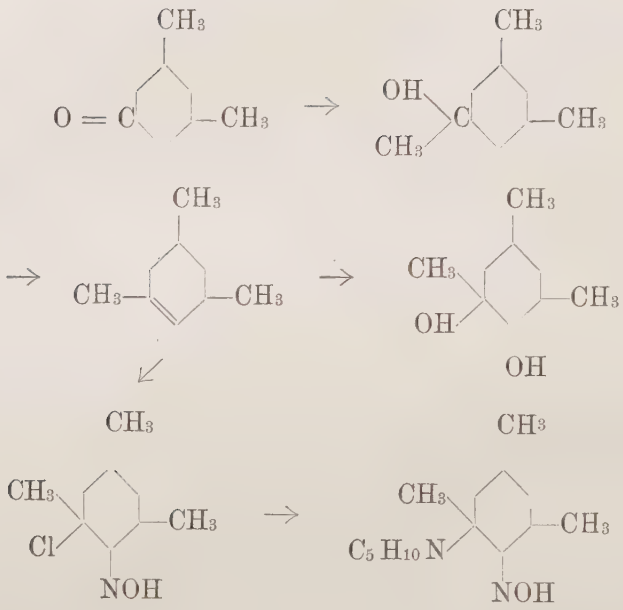
das Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanon-5,
das Dimethyl-1-3-cyklohexanon-5 und endlich
das Methyl-1-isopropyl-5-cyklohexanon-2 (sog. Dihydroisocampher).

Knövenagel hat die beiden ersten Ketone auf folgendem Wege dargestellt: Er kondensierte ein Mol Isobutylaldehyd resp. Acetaldehyd mit 2 Mol Acetessigester mit Hülfe von Diäthylamin und erhielt durch Verseifen des entstandenen 1,5 Diketons und Ringschluß die entsprechenden einmal ungesättigten Ketone. Diese reduzierte er mit Natrium und Alkohol zu den gesättigten Alkoholen und erhielt aus letzteren durch Oxydation mit Chromsäure in schlechter Ausbeute die gesättigten Ketone, da die ungesättigten gegen Sauerstoff und Alkalien recht empfindlich sind und sich leicht polymerisieren. Die neue von Paal angegebene Methode der Reduktion mit Palladium und Wasserstoff erlaubte es, jetzt auf direktem Wege und in besserer Ausbeute von den ungesättigten zu den gesättigten Ketonen zu gelangen.

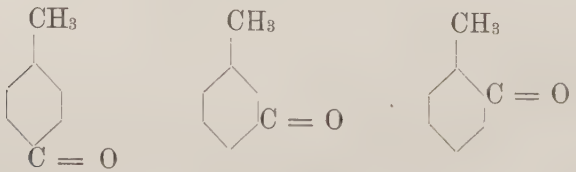
Das gleiche Verfahren fand bei der Darstellung des Dihydroisocamphers aus Isocampher vorteilhafte Anwendung. Die nähere Untersuchung dieses Ketons ergab nun die überraschende Tatsache, daß ihm ein völlig anderer Bau zukommt als bisher angenommen war, und er daher in der Vergleichsreihe in Wegfall kommt. Seine Konstitution wird in einem gesonderten Abschnitt besprochen werden.

Es schien auch von Interesse zu sein, die physikalischen Eigenschaften eines Körpers kennen zu lernen,

der eine Ketogruppe unmittelbar zwischen zwei Substituenten enthält. Der Weg, der zu diesem Zweck eingeschlagen wurde, war folgender: An das Dimethyl-1-3-Cyklohexanon-5 wurde nach Grignard Methylmagnesiumjodid addiert und durch Hydrolyse der tertiäre Alkohol Trimethyl-1-3-5-cyklohexanol-5 gewonnen. Durch 50%ige Schwefelsäure wurde aus dieser Verbindung Wasser abgespalten. Da es gleich ist, nach welcher Richtung hier die Wasserabspaltung verläuft, wenn man von der unwahrscheinlichen Bildung eines Methenkörpers mit Doppelbindung in der Seitenkette absieht, so wurde das ganz einheitliche bei 142,5 bis 143,5° siedende Tetrahydromesitylen erhalten. Es wurde nun der Versuch gemacht, durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit Permanganat das zugehörige Glykol zu gewinnen, um daraus durch Wasserabspaltung das gesuchte Keton darzustellen. Die Ausbeuten an Glykol waren aber so gering, daß ein anderer Weg eingeschlagen wurde. Das Tetrahydromesitylen wurde durch Addition von Nitrosylchlorid in das entsprechende Nitrosochlorid umgewandelt. Dieses bildet sich in zwei, vermutlich stereoisomeren Formen, die durch Umkristallisieren aus Aceton getrennt werden konnten. Die eine Form scheint sich nur in sehr geringer Menge zu bilden, und so konnte nur ein Nitrosochlorid, nämlich das von beiden in Aceton schwerer lösliche, gewonnen werden. Es schmolz nach dem Trocknen im Vakuum scharf bei 134°. Zur näheren Charakterisierung wurde noch durch Umsetzung mit Piperidin das entsprechende Nitrolpiperid gemacht, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122 bis 123° schmolz. Der Vorgang wird durch folgende Formelreihe wiedergegeben:



Um nun die sich ergebenden Regelmäßigkeiten zunächst an einfachen Beispielen abzuleiten, seien im folgenden die von Wallach genau beschriebenen drei Monomethylcyklohexanone zusammengestellt



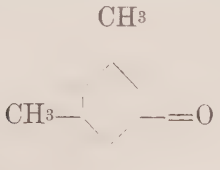
Sdp. 169—171° 168—169° 164—165°.

Aus dem Verhältnis ihrer Siedepunkte und der entsprechenden Stellung des Carbonyls läßt sich folgender Satz ableiten:

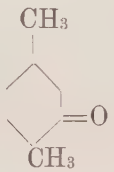
Der Siedepunkt fällt mit zunehmender

Annäherung der Ketogruppe an den Substituenten.

Um zu prüfen, ob dieser Satz auch auf mehrfach substituierte Ketone anwendbar ist, folgen zwei Dimethylcyklohexanone



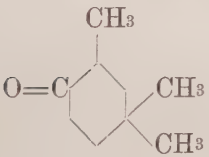
Sdp. 182—183°



178°.

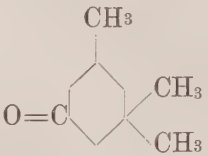
Auch hier sehen wir, wie durch Annäherung einer Methylgruppe der Siedepunkt fällt. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn die Substituenten verschieden sind, was bei folgenden Verbindungen der Fall ist:

Cyclogerianolen



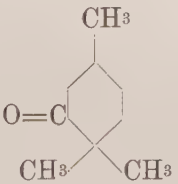
Sdp. 191°

Dihydroisophoron



188—189°

Pulenon

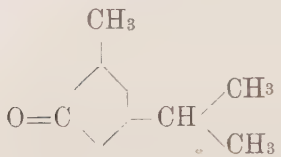


183°

Man könnte vielleicht annehmen, daß eigentlich dem Dihydroisophoron der höchste Siedepunkt zukommen müsse, weil in dieser Verbindung die beiden Substituenten am weitesten von der Ketogruppe entfernt sind. Es kommt aber hier schon die Regel zum Ausdruck, daß für den Siedepunkt hauptsächlich nur die Stellung des schwereren Substituenten maßgebend ist, während dem zweiten, leichteren Substituenten nur untergeord-

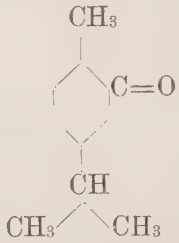
nete Bedeutung zukommt. Sehr deutlich läßt sich dieser Einfluß in folgender Reihe verfolgen:

Methyl-1-isopropyl 3-cyklohexanon-5.



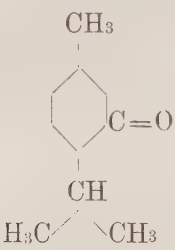
Sdp. 221—223°

Carvomenthon.



220—221°

Menthon.

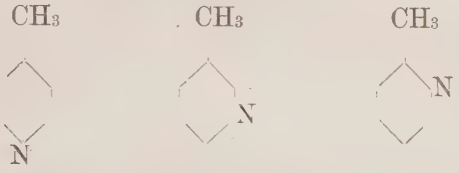


208°.

Wir sehen hier, wie das Carvomenthon bedeutend höher siedet als das Menthon, obgleich in der ersten Verbindung der Sauerstoff dem leichteren Substituenten, der Methylgruppe, näher steht. Das Abrücken der Methylgruppe in dem Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexanon-5 verursacht dann nur noch eine ganz geringe Differenz gegen das Carvomenthon. Es wäre interessant, diese Erscheinung noch an anderen Kombinationen zu verfolgen; jedoch fehlen entweder Angaben über Reihen solcher Isomeren gänzlich oder sind nicht genügend

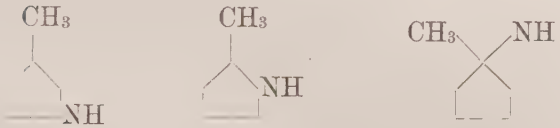
genau, um hier aufgenommen werden zu können. Nur auf die eine interessante Tatsache, obgleich eigentlich nicht hierher gehörig, soll kurz verwiesen werden: daß nämlich bei entsprechendem Ersatz der Ketogruppe durch Stickstoff eine ähnliche Regelmäßigkeit festzustellen ist, wie folgende beiden Reihen zeigen:

Methylpiperidine:



Sdp. 126,5—129° 125—126° 116,5°.

Methylpyrrolidine:



Sdp. 103—105° 96—97° 81—83°.

Bemerkenswert ist hier, wie auch bei der hydroaromatischen Reihe, daß, während zwischen der β- und γ-Stellung meist nur eine geringe Differenz der Siedepunkte besteht, zwischen α- und β-Stellung ein viel größerer Sprung aufzutreten pflegt.

Vergleichen wir die gefundenen Resultate mit den Ergebnissen, die die Untersuchung aliphatischer Reihen gezeitigt haben, so lassen sich unschwer gewisse Parallelen ziehen. Die Ketone selbst sind leider nicht genügend untersucht, um hier angeführt werden zu können. Sehr schön haben dagegen Naumann[1]) und später

1) Ber. 7, 206.

Menschutkin[1]) die Verhältnisse bei den Alkoholen auseinandergesetzt. Naumann nimmt an, „daß die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihren gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmolekül zufolge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome“. Bei den stangenförmig gebauten Molekülen, in diesem Falle den normalen Alkoholen, sei nur eine viel engere Aneinanderlagerung der Moleküle möglich, als bei den kugelförmigen, und dementsprechend könne, wenn das Sauerstoffatom am Ende einer Kette steht, eine viel häufigere Berührung ungleichartiger Atome benachbarter Moleküle stattfinden, als wenn das Sauerstoffatom in die Mitte der Kette rücke, wo mehr gleichartige Atome in Berührung treten. Man mag über diese Hypothese denken wie man will, jedenfalls zeigt folgende Zusammenstellung eine ganz überraschende Ähnlichkeit mit der bei den cyklischen Ketonen gefundenen Regelmäßigkeit:

Pentylalkohole:

γ $HO . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_3$ Sdp. 131,6°

β $HO . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_3$ 128°

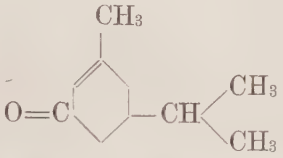
α $HO . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2 . CH_3$ 118,5°

Um die Ähnlichkeit noch hervorzuheben, muß erwähnt werden, daß auch in diesem Falle der Sprung in den Siedepunkten zwischen α- und β-Stellung viel größer ist als die Differenz zwischen β- und γ-Stellung.

1) Ber. 30, 2784.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung des Δ^6-Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5.



Die Knoevenagelsche Vorschrift[1]) wurde in folgender Weise abgeändert:

100 g Acetessigester wurden mit 28 g Isobutylaldehyd (Kahlbaum) in folgendem Apparat auf ca. -20 bis -30^0 abgekühlt: In einer weitmündigen Thermosflasche war ein großes, gerade in die Mündung passendes Präparatenglas in einer gewissen Höhe über dem Boden der Thermosflasche durch einen Messingring festgehalten. Nun wurde die Thermosflasche bis zu einer bestimmten Marke mit Ätherkohlensäure gefüllt, sodaß jedoch der Boden des Präparatenglases nicht von der Flüssigkeit berührt wurde. Das Präparatenglas wurde mit einem großen Kork geschlossen und in die zu kondensierende Flüssigkeit ein Pentanthermometer eingesenkt. Nun wurde erst das Präparatenglas mit dem Acetessigester-Isobutylaldehyd-Gemisch gefüllt und durch Verschieben des Glases im Messingring eine Stellung ermittelt, bei der das Thermometer konstant -20^0 bis -30^0 zeigte. Nun wurde alle 6 Stunden 0,5 g Diäthylamin tropfenweise zugefügt; im ganzen 5 g. Nach 48 Stunden war die Masse dick-

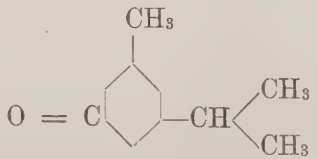
1) Ann. 288, 323.

flüssig geworden, konnte jedoch nicht, wie Knoevenagel angibt, zum Erstarren gebracht werden. Die dickflüssige Masse wurde noch einen Tag stehen gelassen; dann zur Vermeidung von Verlusten nur einmal mit 2 %iger Salzsäure gewaschen und zur Verseifung 2 Stunden mit der 10fachen Menge 20 %iger Kalilauge gekocht. Es wurden so aus 100 g Acetessigester 19,2 g zwischen 100 und 125° bei 9 mm Druck übergehendes Öl gewonnen. Eine Probe in alkoholischer Lösung, mit Semikarbazid versetzt, gab ein Semikarbazon, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 167° schmolz (Knoevenagel 166—167°).

Um das Präparat von etwa anhaftendem Phenol zu befreien, wurde alles an Semikarbazid gebunden und das Semikarbazon mit der gleichen Menge kristallisierter Oxalsäure versetzt. Beim Einleiten von Wasserdampf fand sogleich Zersetzung statt. Das Öl wurde abgehoben und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Es zeigte dann folgende Konstanten:

Sdp. 247—254°
115—122° bis 10 mm
$d_{21} = 0{,}934 \quad n_D = 1{,}4865 \quad M = 46{,}695.$

Darstellung des Methyl-1-Isopropyl-3-cyklohexanon-5.

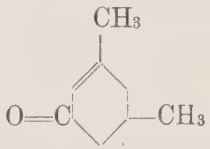


Das gewonnene ungesättigte Keton wurde, etwa mit der gleichen Menge Methylalkohol verdünnt, mit

Palladium und Wasserstoff nach Paal reduziert. Sobald die Lösung keinen Wasserstoff mehr absorbierte, wurde mit Hülfe eines Glasperlenaufsatzes die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und dann das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das aus dem Destillat abgehobene Öl wurde zur Entfernung geringer Reste ungesättigter Anteile in der Kälte mit 1%iger Permanganatlösung, bis keine Entfärbung mehr eintrat, geschüttelt und von dem Braunstein durch Wasserdampf getrennt. Das so gewonnene völlig gesättigte Keton wurde mit etwa der gleichen Menge 96%igem Alkohol verdünnt, mit gleichen Teilen Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt und das nach 12stündigem Stehen durch Wasserzusatz ausgefällte und abgesogene Semikarbazon aus heißem Methylalkohol umkristallisiert. 17 g des so gewonnenen Semikarbazons wurden mit dem 10fachen Volumen 25%iger Schwefelsäure bis zur Zerlegung des Semikarbazons erwärmt und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Herr Geheimrat Wallach hatte die Liebenswürdigkeit, diese sowie die folgenden Konstanten zu nehmen und fand dafür die Werte:

Siedepunkt:			224—226°
aus dem Semikarbazon regeneriert:			221—223°
d_{21} = 0,899	n_D = 1,4544	M =	46,42
0,8965	1,4541		46,53

Darstellung des Δ^6-Dimethyl-1-3-Cyklohexenon-5.

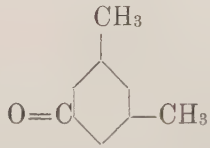


Die Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester mit Hülfe von Diäthylamin wurde anfangs nach der von Knoevenagel[1]) zuerst gegebenen Vorschrift ausgeführt, später erwies sich aber die von Gattermann angegebene Abänderung[2]) als zweckmäßiger, da so ein von Polymerisationsprodukten freieres Keton erhalten wurde. Als Konstanten wurden für das Präparat gefunden:

Siedepunkt: 211—212°

$d_{21} = 0{,}9280$ $n_D = 1{,}4826$ $M = 37{,}73$.

Darstellung des Dimethyl-1.3-Cyklohexanon-5.



Das ungesättigte Keton wurde in ganz analoger Weise wie das des Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexenon-5 nach Paal reduziert, der Alkohol abdestilliert, Reste von ungesättigtem Keton mit Permanganat wegoxydiert und mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute: ca. 75 %.

---

1) Ann. 281, 104.

2) Praxis der organ. Chem., 10. Aufl., 190.

Das abgehobene Öl wurde in alkoholischer Lösung an Semikarbazid gebunden und das mit Wasser ausgefällte Semikarbazon aus 96%igem Alkohol umkristallisiert. Es zeigte den Schmelzpunkt 201°, während Knoevenagel[1]) dafür 190—191° gefunden hatte. Zur Identifizierung wurde eine Verbrennung gemacht, die folgende Werte ergab:

0,1038 g gaben 0,2245 CO_2 und 0,0908 H_2O
0,1342 g gaben 27,2 ccm N bei 745 mm und 18°

berechnet: $C_9H_{17}ON_3$		gef.
C	58,96	58,99
H	9,36	9,79
N	22,95	22,96

18 g des so gewonnenen reinen Semikarbazons wurden mit 180 g 25%iger Schwefelsäure unter Erwärmen zerlegt und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Abheben und Trocknen mit geschmolzener Pottasche wies es folgende Eigenschaften auf:

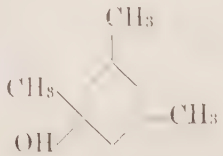
Siedepunkt: 182—183°
$d_{21} = 0{,}893$ $n_D = 1{,}4420$ $M = 37{,}33$

---

1) Ann. 297, 165.

Versuche zur Darstellung des 1-3-5-Trimethyl-Cyklohexanon-4.

a) Darstellung des 1-3-5-Trimethyl-Cyklohexanol-5.

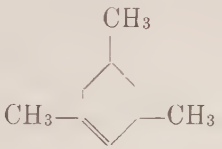


Das auf dem eben dargelegten Wege gewonnene Dimethyl-1-3-Cyklohexanon-5 wurde nach Grignard in das 1-3-5-Trimethyl-Cyklohexanol-5 übergeführt. Da es sich zur glatten Durchführung der Reaktion als vorteilhaft erwies, so wurden nicht, wie üblich, molekulare Mengen, sondern das Magnesium-Jod-Methyl im Überschuß angewandt. $^1/_5$ Mol Magnesium wurden mit 60 ccm über Natrium getrocknetem Äther übergossen und langsam $^1/_5$ Mol Jodmethyl, mit dem gleichen Volum Äther verdünnt, zutropfen gelassen. Nachdem alles Jodmethyl eingetragen war, wurde zur Beendigung der Reaktion etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade im Sieden gehalten und dann erkalten lassen. Nun wurde $^1/_8$ Mol Dimethyl-1-3-Cyklohexanon-5, mit dem gleichen Volum Äther verdünnt, ganz langsam zutropfen gelassen, wobei anfangs die Reaktion sehr heftig verlief. Nachdem alles Keton eingetragen war, wurde zur vollständigen Umsetzung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, erkalten gelassen und ohne anzusäuern in Eiswasser gegossen. Beim Einleiten von Wasserdampf ging sehr leicht ein farbloses Öl über, das bei 181° siedete. Eine Analyse ergab, daß im wesentlichen der tertiäre Alkohol vorlag:

0,1382 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,1531 H_2O

ber. für $C_9H_{18}O$	gef.
C 75,98	75,82
H 12,76	12,37

b) Darstellung des Tetrahydromesitylen.



Der so gewonnene tertiäre Alkohol wurde zwecks Wasserabspaltung mit der zehnfachen Menge 50 %iger Schwefelsäure 2 Stunden in lebhaftem Sieden gehalten und dann Wasserdampf eingeleitet. Der sehr leicht flüchtige Kohlenwasserstoff wurde aus dem Destillat abgehoben und über Pottasche getrocknet. Zur Entfernung von unangegriffenem Alkohol wurde über Natrium destilliert; der reine Kohlenwasserstoff wies folgende Konstanten auf:

Siedep. 142,5–143,5°

$d_{21} = 0{,}7965$ $n_D = 1{,}4447$ $M = 41{,}41$

ber. C_9H_{16} = 41,03.

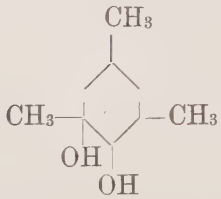
Aus 12 g Keton wurden so ca. 8 g des reinen Kohlenwasserstoffs erhalten; eine Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1308 g gaben 0,4072 CO_2 und 0,1520 H_2O

ber. für C_9H_{16}	gef.
C 87,1	86,88
H 12,9	13,00

Zur näheren Charakterisierung wurde das

c) Glykol



dargestellt. 3,7 g Kohlenwasserstoff wurden in eiskalter Lösung mit 300 ccm 1 %iger Permanganatlösung unter beständigem Umschütteln nach und nach versetzt, und der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand wurde vom Braunstein abfiltriert und ca. 20 mal mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms, was wegen der Flüchtigkeit des Glykols mit einem Glasperlenaufsatz geschah, wurde das Glykol in sehr geringer Ausbeute durch Abdunsten im Schälchen gewonnen. Es konnte leicht aus heißem Wasser umkristallisiert werden und zeigte nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 104°.

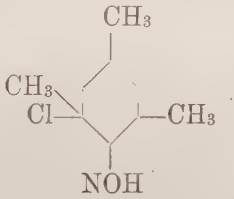
Ebenso konnte aus dem Destillat nach dem Abheben des unveränderten Kohlenwasserstoffs durch Ausziehen mit Chloroform ein Glykol gewonnen werden, das nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser ebenfalls bei 104° schmolz und mit dem aus dem Kolbenrückstand erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression gab. Somit war erwiesen, daß das Glykol mit Wasserdampf beträchtlich flüchtig ist. Eine Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1270 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,1265 H_2O

ber. für $C_9H_{18}O_2$	gef.
C 68,30	67,97
H 11,47	11,15

Da die Ausbeute an Glykol so überaus ungünstig gewesen war, sollte versucht werden, aus dem Nitrosochlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung das ungesättigte Oxim des gesuchten Ketons zu erhalten. Es wurde darum zunächst das

d) Nitrosochlorid

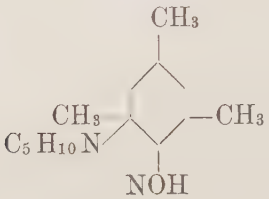


hergestellt. Je 5 g Tetrahydromesitylen wurden in 5 g Eisessig gelöst und mit 6 g Äthylnitrit, nach der Vorschrift von Wallach[1]) hergestellt, versetzt. Das Gemisch wurde gut in einer Kochsalzeismischung abgekühlt und nun langsam unter Umschütteln 1,5 ccm roher Salzsäure in 1,5 ccm Eisessig gelöst, zutropfen gelassen. Nach einstündigem Stehen auf Eis hatten sich beträchtliche Mengen Nitrosochlorid abgeschieden, die sofort abfiltriert wurden. Nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und Salzsäure und 12 stündigem Stehen hatten sich weitere Mengen abgeschieden. Es wurde ein größerer Überschuß von Alkohol zugegeben und mehrere Tage stehen gelassen. So gelang es, auch den Rest des ölig ausgeschiedenen Nitrosochlorids in Form schuppiger Kristalle zu erhalten. Das Rohprodukt

1) Terpene und Campher, S. 64.

wurde aus heißem Aceton, in dem es ziemlich schwer löslich ist, mehrfach umkristallisiert, wobei es sich zeigte, daß von den beiden stereoisomeren Formen fast nur die eine gebildet war. Nach dem Trocknen im Vakuum schmolz das Nitrosochlorid scharf bei 134°.

e) Nitrolpiperid.



ca. 0,3 g rohes Nitrosochlorid wurden mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt, sodaß ein dicker Brei entstand. Dazu wurden einige Tropfen Piperidin gegeben und erwärmt; unter lebhafter Reaktion und Rotfärbung ging die Masse in Lösung. Wie durch einen Versuch festgestellt wurde, ist diese Färbung nur auf Verunreinigungen zurückzuführen; denn das ganz reine Nitrosochlorid gab keine Färbung mit Piperidin. Nach vollständiger Lösung wird noch warm mit überschüssigem Alkohol und dann mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Nach einigen Stunden war das Piperid in schönen Nadeln auskristallisiert. Es wurde 2 mal aus absolutem Alkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert und schmolz nach dem Trocknen im Vakuum bei 122 bis 123°. Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1847 g gaben 0,4793 CO_2 und 0,1820 H_2O

ber. für $C_{14}H_{26}ON_2$		gef.
C	70,52	70,76
H	11,00	11,03

II. Über die Konstitution des sogen. Isocamphers $C_{10}H_{16}O$ und seines Reduktionsproduktes $C_{10}H_{18}O$ [1]).

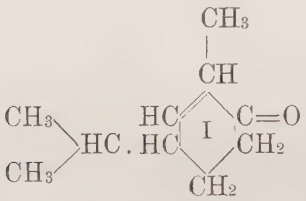
A. Theoretischer Teil.

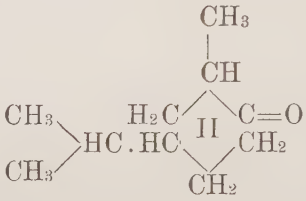
Im Jahre 1896 fanden Angeli und Rimini [2]), daß durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim sich eine gut charakterisierte Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O_2N_2$ bildet, die als Nitrimin $C_9H_{16} > C:N.NO_2$ oder als Nitrosoxyd $C_9H_{16} > C\underset{O}{<}N-NO$ aufgefaßt werden kann. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erhielten sie daraus ein ungesättigtes Keton von der Formel $C_{10}H_{16}O$, das sie Isocampher benannten. Weiter fanden die genannten Autoren [3]), daß sich auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchonoxim ein Nitrimin bildet, das durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls ein Keton von der Formel $C_{10}H_{16}O$ bildet. Sie stellten nun fest [4]), daß dieses Keton mit dem aus Camphernitrimin gewonnenen Isocampher identisch ist.

Durch Oxydation mit Permanganat [5]) erhielten sie daraus die bei 96° schmelzende α-Isopropylglutarsäure, die sich mit der von W. H. Perkin auf synthetischem

1) Gött. Nachr. O. Wallach, 25, 4, 1912.
2) Gazz. Chim. 26, 2, 35.
3) Ebenda 229.
4) Ebenda 510.
5) Ebenda 42 u. 518.

Wege gewonnenen identifizieren ließ. Indem er nun von dem naheliegenden Schluß ausging, daß die Verbindung einen 6-Ring enthalte, stellte Rimini für den Isocampher die Formel eines Δ^6-Methyl-1-Isopropyl-5-Cyklohexenon-2 auf: (I)



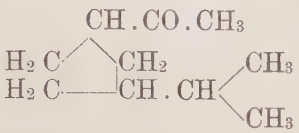


und dementsprechend für das gesättigte Keton den Dihydroisocampher die Formel eines Methyl-1-Isopropyl-5-Cyklohexanon-2 (II). Mahla und Tiemann[1]) bezweifelten die Richtigkeit der Angabe, daß aus beiden Nitriminen ein und dasselbe Keton $C_{10}H_{16}O$ entstehe, und, um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, untersuchte Wallach[2]) die Bildung des Isocamphers von neuem. Er konnte feststellen, daß sich tatsächlich ein identisches Produkt aus beiden Nitriminen bildet. Für den gesättigten Dihydroisocampher, den Angeli und Rimini nur in sehr geringer Menge in Händen gehabt hatten, konnte er den Siedepunkt mit 211—212° gegen 203° berichtigen. Schon damals machte er die Bemerkung[3]), daß der Geruch des gesättigten Ketons an Amylacetat und an die gesättigten cyklischen Hexanone, welche Acetyl in der Seitenkette tragen, erinnere.

Vor kurzem beschrieb nun Wallach[4]) gelegentlich

1) Ber. 29, 2819.
2) Ann. 379, 215.
3) Ann. 379, 224.
4) Ann. 384, 201.

einer ganz anderen Untersuchung die Eigenschaften des Dihydropinolons und stellte seine Konstitution als die eines Acetyls-1-Isopropyl-3-Pentans mit Sicherheit fest.



Dessen Eigenschaften ähnelten nun denen des Dihydroisocamphers in auffallender Weise und machten einen genauen Vergleich wünschenswert. Die Darstellung des letzteren nach dem von Angeli und Rimini angegebenen Verfahren, indem der namentlich gegen Alkali sehr empfindliche Isocampher zuerst mit Natrium und Alkohol zum gesättigten Alkohol und dieser mit Chromsäure in Eisessig zum gesättigten Keton oxydiert wurde [1]), hatte sehr schlechte Ausbeuten ergeben. Jetzt war es leicht, mit Hülfe der Paalschen Reduktionsmethode den hydrierten Körper direkt aus dem Isocampher zu gewinnen. Die Eigenschaften des nach dieser Methode erhaltenen und noch durch das Semikarbazon gereinigten gesättigten Ketons stimmten sowohl mit den schon von Wallach erhaltenen [2]), als auch mit denen des Dihydropinolons in hohem Maße überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Keton $C_{10}H_{18}O$ gewonnen durch Reduktion von:

	Pinolon	Isocampher
Siedepunkt	211°	211°
d_{20}	0,8885	0,8885
n_D	1,4466	1,4466
Schmp. d. Semikarbazons	164—65°	164°

1) Gazz. chim. 26, 2, 40. 2) Ann. 379, 224.

Ebenso stimmten die Konstanten des aus Dihydroisocampher durch Reduktion gewinnbaren Alkohols $C_{10}H_{19}OH$ mit denen des Dihydropinolols[1]) vollständig überein.

Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ gewonnen durch Reduktion von

	Pinolon	Isocampher[2])
Sdp.	215—216°	215—216°
d_{19}	0,8920	d_{21} 0,889
n_D	1,4569 bei 19°	1,4563 bei 21°

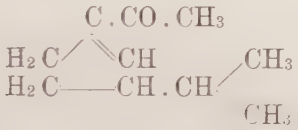
Um die Identität des Dihydroisocamphers mit dem Dihydropinolon ganz sicher zu stellen, wurde der erstere unter denselben Bedingungen, wie früher Dihydropinolon mit Hyporbromit oxydiert[3]). Die entstehende flüssige Säure wurde in das Ammonsalz und dieses durch Erhitzen auf 180—200° im Bombenrohr in das Amid verwandelt. Dieses wurde durch Destillation im Vakuum und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolz dann bei 164°. Das aus Dihydropinolon auf demselben Wege erhaltene und ebenfalls bei 164° schmelzende Säureamid gab mit diesem keine Schmelzpunktsdepression.

Somit ist die Konstitution des Dihydroisocamphers festgestellt und die Annahme von Rimini widerlegt. Es erübrigt nur noch zu untersuchen, wie der Isocampher selbst konstituiert ist. Mit Pinolon ist der Isocampher nicht identisch; denn obgleich beide Flüssigkeiten bei derselben Temperatur sieden, unterscheiden sie sich nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch den verschiedenen Schmelzpunkt ihrer Semikarbazone und Oxime.

1) Ann. 384, 206.
2) Ann. 379, 224.
3) Ann. 384, 202.

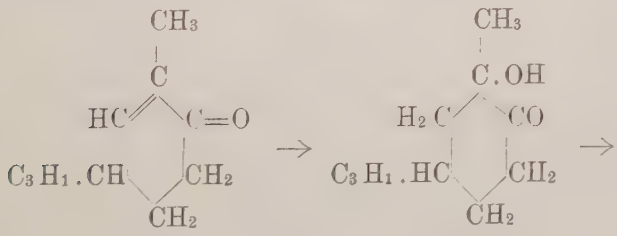
	Pinolon	Isocampher
Semikarbazon	158°	214°
Oxim	flüssig	105°

Auch mit dem synthetisch gewonnenen isomeren Pinolon[1]), dem wahrscheinlich die Formel:

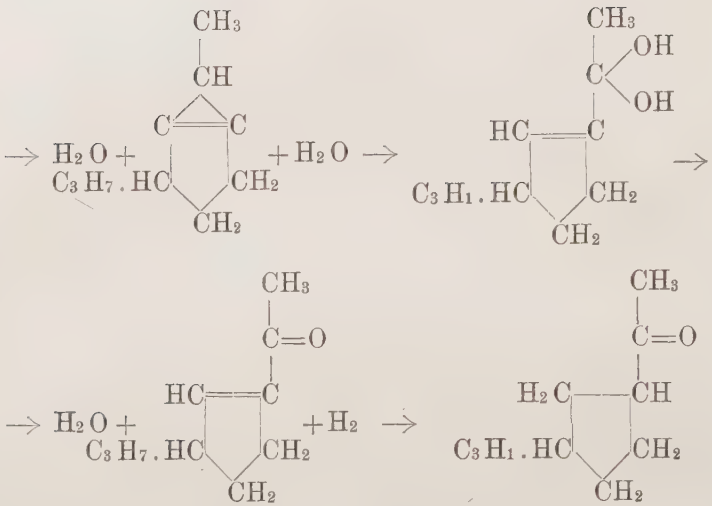


zukommt, ist er nicht identisch, da dessen Semikarbazon schon bei 182—183° schmilzt. Da aber das synthetisch gewonnene inaktiv ist, während der Isocampher aktiv ist, so ist das verschiedene Verhalten der Modifikationen möglicherweise auf diesen Umstand zurückzuführen. Eine Stütze für diese Ansicht wird durch die Tatsache gegeben, daß das Pinolon von der obigen Formel bei der Oxydation α-Isopropylglutarsäure geben muß, was ja für den Isocampher erwiesen ist.

Es war die Möglichkeit zu erwägen, daß der Isocampher selbst die Struktur besitzt, den Angeli und Rimini ihm zugewiesen haben, und daß sich erst bei der Reduktion mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Umlagerung in folgendem Sinne vollzieht:



1) Ann. 384, 207.



Wenn auch durch den Umstand, daß auch bei der in neutraler Lösung verlaufenden Reaktion nach Paal eine solche Atomverschiebung unwahrscheinlich war, so konnte doch die Möglichkeit einer solchen überhaupt dadurch ausgeschlossen werden, daß das dazu unbedingt nötige freie Carbonyl durch Oximierung festgelegt wurde. Entstand dann bei der Reduktion nach Paal ebenso Dihydropinolon, so war mit Sicherheit anzunehmen, daß schon im Isocampher ein 5-Ring vorhanden ist, und daß er nicht erst beim Übergang der ungesättigten in die gesättigte Verbindung entsteht.

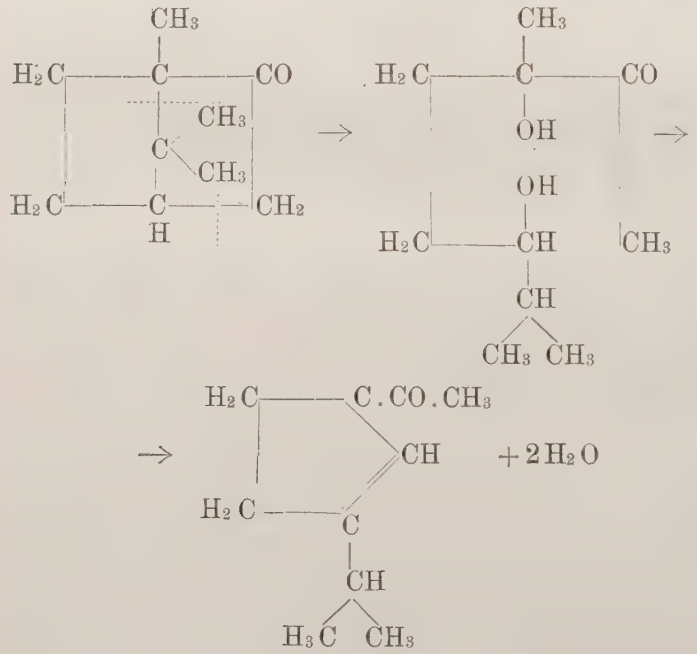
Es wurde daher das bei 105° schmelzende Oxim des Isocamphers direkt in methylalkoholischer Lösung nach Paal reduziert. Der Wasserstoff wurde gut aufgenommen, und nach beendeter Reduktion ließ sich durch den Geruch nachweisen, daß gleichzeitig auch etwas Base entstanden war. Um diese basischen Produkte zu binden, und gleichzeitig das vorhandene reduzierte

Oxim zu zerlegen, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein gesättigtes Keton über, das wie Dihodropinolon roch und dessen Semikarbazon sich als identisch mit dem des Dihydropinolons erwies.

Die bei der Reduktion des Isocampheroxims entstandene gesättigte Base wurde durch Umsetzung ihres Hydrochlorids mit Kaliumcyanat in den Harnstoff verwandelt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz diese Verbindung bei 186° und erwies sich als identisch mit dem auf entsprechende Weise gewonnenen Harnstoff aus Dihydropinolylamin, das seinerseits durch direkte Reduktion von Dihydropinolonoxim in alkoholischer Lösung mit Natrium dargestellt war.

Um zu zeigen, daß auch der aus Campheroxim gewonnene Isocampher dasselbe mit Dihydropinolon identische Reproduktionsprodukt gibt, wurde in ganz analoger Weise aus Campheroxim über das Nitrimin Isocampher und daraus das ungesättigte Oxim bereitet, dieses nach Paal reduziert und das gesättigte Oxim nach dem Ansäuern mit Wasserdampf zerlegt. Das übergegangene Keton bildete ebenfalls ein Semikarbazon, das mit dem aus Dihydropinolon gewonnenen identifiziert wurde. Auch die Base konnte gewonnen und ihr Harnstoff mit dem aus Dihydropinolylamin gewonnenen als identisch erkannt werden. Dieser Versuch bestätigt also von neuem die von Angeli und Rimini zuerst gemachte und von Wallach bestätigte Beobachtung, daß aus den Nitriminen aus Campheroxim und Fenschonoxim dasselbe ungesättigte Keton, der Isocampher, entsteht, der bei der Reduktion in das Dihydropinolon übergeht.

Somit ist die Frage, ob schon der Isocampher einen 5-Ring enthält, erledigt, und es bleibt nur noch zu betrachten übrig, wie man sich den Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Δ^1-Acetyl-1-Isopropyl-3-Cyklopentans sowohl aus Fenschon- als auch aus Campheroxim durch die Nitrimine hindurch führt, vorzustellen hat. Auf Grund experimentellen Materials läßt sich diese Frage bis jetzt noch nicht beantworten. Nur das eine konnte Wallach schon feststellen, daß intermediär eine Schwefelsäureverbindung entsteht, die durch Wasser zerlegt wird [1]). Die Möglichkeit der Umwandlung des Camphermoleküls in das des Acetylisopropylcyklopentans versucht er durch folgende Reaktionsfolge zu geben:



1) Ann. 379, 218.

Es ist bemerkenswert, daß nunmehr schon mehrfach Acetylcyklopentanverbindungen bei der Umformung hydroaromatischer Körper beobachtet sind: So das Acetylcyklopentan bei der Oxydation von Cyklohexen und Cyklohexenessigsäure mit Permanganat [1]), Acetylisopropylcyklopentan (Pinolon) aus Pinoltribromid [2]) und aus Camphernitrimin und Fenchonnitrimin.

B. Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Isocamphers aus Fenchonoxim.

Das zur Darstellung des Fenchonnitrimins nötige Fenchonoxim wurde nach der Vorschrift von Wallach [3]) aus Fenchon bereitet und in einer Ausbeute von 93% erhalten. Daraus wurde das

Fenchonitrimin

nach folgender Vorschrift bereitet: 100 g rohes Fenchonoxim wurden in 1000 g Äther gelöst und unter die klare Lösung im Scheidetrichter eine Lösung von 54.5 g Natriumnitrit (= 41,9 + 30% Überschuß) in 75 g Wasser unterschichtet. Mittels eines bis zum Boden des Scheidetrichters reichenden Trichterrohrs wurden dann 75,5 g konzentrierte Schwefelsäure (= 58.5 + 30% g Wasser) möglichst rasch zugegossen und dabei stark umgerührt. Sobald die Ätherlösung anfängt, sich rot zu färben, was nach wenigen Sekunden eintritt, wird die wäßrige Lösung vom Äther abgelassen. Sehr bald beginnt sich das in

1) Ann. 359, 308; 365; 275.
2) Ann. 384; 196.
3) Ann. 263, 136.

Äther schwer lösliche Fenchoniminitrat abzuscheiden, während das Nitrimin in Lösung bleibt. Die Lösung wird noch einige Stunden stehen gelassen; dann vom ausgeschiedenen Fenchoniminitrat abgegossen und der Äther im Vakuum unter schwachem Erwärmen (nicht über 50°, da bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt) zum größten Teil abdestilliert, und endlich der letzte Rest des Äthers im offenen Becherglas abdunsten gelassen. Das gebildete grünliche Salz wird auf Tonteller gepreßt und dadurch in einer Ausbeute von 70—80% fast rein weiß erhalten. Eine Probe, aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolz bei 59—60° (Rimini 66—67°, Tiemann und Mahla 58°). Das Fenchoniminitrat wurde in einer Ausbeute von 12% erhalten.

Darstellung des Isocamphers.

Je 30 g des so dargestellten rohen Fenchonitrimins wurde ganz langsam unter beständigem Umrühren in 300 g konzentrierte Schwefelsäure, deren Temperatur möglichst unter −10° gehalten wurde, eingetragen, wobei sich das Salz unter Gasentwicklung löst. Die braungefärbte Lösung wurde unter gutem Umrühren in 3000 ccm Eiswasser eingegossen und sogleich ein starker Strom von Wasserdampf eingeleitet. Das vom Destillat abgehobene Rohöl gab, in alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung gleicher Teile Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, nach 12stündigem Stehen und Wasserzusatz ein Semikarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 214° schmolz (Angeli und Rimini 216)°. Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit des unge-

sättigten Ketons wurde das vom Destillat abgehobene Rohöl meist sogleich auf

Dihydroisocampher

verarbeitet. Das Öl wurde in Methylalkohol gelöst und mit Palladium und Wasserstoff nach Paal reduziert. Sobald kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, wurde Wasserdampf in die alkoholische Lösung geleitet, das übergegangene und mit Permanganat als gesättigt erkannte Keton abgehoben und in alkoholischer Lösung mit Semikarbazid versetzt. Nach 12stündigem Stehen und Verdünnen mit Wasser fiel das Semikarbazon aus. Es wurde abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen, da die sonst verbliebene Essigsäure das Semikarbazon langsam zersetzen würde. Eine Probe schmolz nach dem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol bei 162—163°.

0,1490 g gaben 0.3414 CO_2 und 0.1303 H_2O

ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$		gef.
C	62,50	62,49
H	10,02	9,79.

17 g des so gewonnenen rohen Semikarbazons wurden mit 170 g 30%iger Schwefelsäure unter Erwärmen zerlegt, und sogleich Wasserdampf eingeleitet. Für das im Gegensatz zum Isocampher, der gelb gefärbt ist, ganz farblose Keton wurden nach dem Trocknen über Pottasche folgende Konstanten gefunden:

Siedepunkt: 210—211°.

$d_{20} = 0{,}8895$ $n_D = 1{,}4480$ $M = 46{,}36$.

Abbau des Dihydroisocamphers mit Hypobromit zur Säure $C_9H_{16}O_2$.

5,2 g Natriumhydroxyd wurden in 86,4 g Wasser gelöst, die Lösung in Kältemischung auf 0° abgekühlt und langsam unter Umschütteln 2,26 ccm Brom zutropfen gelassen. Dazu wurden auf einmal 2,2 g Keton zugegeben und solange bei Zimmertemperatur umgeschüttelt, bis der Geruch des Isocamphers völlig verschwunden war (nach ca. 5 Stunden). Sodann wurden einige Minuten Wasserdampf eingeleitet, bis alles gebildete Bromoform und Spuren nicht veränderten Ketons übergegangen waren, wobei zu beachten ist, daß das Dampfrohr bis zum Boden des Rundkolbens reicht, da das Bromoform sonst nur schwer übergeht, der Rückstand mit einigen Tropfen schwefliger Säure auf etwa vorhandenes freies Brom geprüft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ölig ausgefallene Säure wurde in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Amid der Säure $C_9H_{16}O_2$.

In die trockne und durch Kältemischung abgekühlte ätherische Lösung der Säure wurde trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis alle Säure als Ammonsalz ausgefällt war. Dieses wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und kurze Zeit auf Ton trocknen gelassen. Dann wurde es, mit der gleichen Menge trocknem Ammonkarbonat vermischt, ca. 3 Stunden im Bombenrohr auf 180—200° erhitzt, das Rohr mit gleichen Teilen Wasser und Äther ausgespühlt, wobei die entstandenen festen Klumpen zur besseren Lösung mit einem Spatel zerdrückt wurden, der Äther abgehoben und im Becherglas verdunsten lassen. Es hinterblieben schuppenförmige Kristalle des

Säureamids, die vorsichtig im Vakuum sublimiert wurden, dann durch aufpressen auf Ton und Auftropfen von Ligroin von anhaftenden öligen Bestandteilen befreit und endlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Das reine Produkt schmolz bei 164—165 und gab mit dem auf demselben Wege aus Dihydropinolon gewonnenen Säureamid[1] keine Schmelzpunktdepression.

0,1649 g gaben 0,4209 CO_2 und 0,1654 H_2O

ber. für $C_9H_{17}ON$	gef.
C 69.61	69.61
H 11,08	11,22.

Oxim des Isocamphers.

Das aus Fenchonnitrimin in der angegebenen Weise durch Zerlegen mit Schwefelsäure und Eingießen in Eiswasser gewonnene Rohöl wurde diesmal aus der sauren Lösung ausgeäthert und nach Abdunsten des Äthers direkt an Semikarbazid gebunden. Das abfiltrierte Rohsemikarbazon wurde unter Erwärmen mit 30 %iger Schwefelsäure zerlegt, das Keton ausgeäthert und in folgender Weise oximiert:

0,5 g Natrium wurden in einigen ccm Methylalkohol gelöst und zu einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben, das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert und die methylalkoholische Lösung vom freien Hydroxylamin mit 1 g Rohketon 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach teilweisem Abdestillieren des Methylalkohols und Erkaltenlassen schied sich ein Teil des Oxims in feinen Nadeln aus; der Rest wurde durch Eindunsten der Lösung im Schälchen gewonnen.

1) Ann. 384, 203.

Reduktion des Isocampheroxims.

0,6 g des so gewonnenen Isocampheroxims wurden in methylalkoholischer Lösung nach Paal reduziert. Nach vollständiger Sättigung, die durch Prüfung mit Permanganat bestätigt wurde, wurde die Lösung, die stark nach Base roch, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann Wasserdampf eingeleitet. Das Destillat roch genau wie der durch direkte Reduktion hergestellte Dihydroisocampher und gab mit Semikarbazid ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, das mit dem auf Dihydroisocampher hergestellten keine Schmelzpunktsdepression ergab. Zur näheren Identifizierung wurde noch der

Harnstoff der Base

gewonnen. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich die Base ölig ausschied, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, das zerflossene Kali durch Ausfrieren getrennt und getrocknete Salzsäure eingeleitet. Nach dem Abdunsten des Äthers schied sich das weiße Chlorhydrat aus; es wurde in wässeriger Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanat unter Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion schwach erwärmt, wobei sich der schwerlösliche Harnstoff ausschied. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz er bei 186° und gab mit dem in entsprechender Weise aus Dihydropinolylamin gewonnenen Harnstoff keine Schmelzpunkts depression.

2. Darstellung des Isocamphers aus Campheroxim.

Darstellung des Camphernitrimins.

Als Ausgangsmaterial diente Campheroxim von Kahlbaum. Das Nitrimin wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Tiemann[1]) hergestellt; nur wie beim Fenchonnitrimin ein Überschuß von 30% an salpetriger Säure angewandt. Nach dem Abgießen des Äthers von dem reichlicher als beim Fenchonnitrimin ausgeschiedenen Campheriminnitrat wurde ersterer im Vakuum eingedampft und der Rest des Äthers im offenen Becherglas abdunsten gelassen. Die festgewordenen Kristalle wurden abgepreßt und in den flüssig gebliebenen Anteil Wasserdampf eingeleitet. Aus dem Destillat schied sich dann der Rest des Nitrimins in fester Form ab. Ausbeute an Rohnitrimin 62%.

Darstellung des Isocamphers.

Wie die Versuche zeigten, ist das Campherinnitrimin bedeutend beständiger gegen konzentrierte Schwefelsäure als das Fenchonnitrimin. Damit also Zerlegung eintritt, darf die Säure nicht kälter als -5° sein, da sich das Nitrimin sonst ohne Gasentwicklung löst, und zum Teil die Bildung anderer Nebenprodukte verursacht. Darum wurde das Nitrimin in die 10fache Menge konzentrierter Schwefelsäure bei -5 bis 0° eingetragen, und dann noch eine Stunde auf Eis stehen gelassen, bis beim Umrühren keine Gasentwicklung mehr eintrat. Nun wurde in Eiswasser gegossen, das Keton ausgeäthert und nach dem Trocknen zur Reinigung im

1) Ber. 28 (2) 1080.

Vakuum destilliert [1]). Um das etwa gebildete Campher-semikarbazon zu entfernen, wurde das an Semikarbazid gebundene Rohprodukt mit wenig kaltem Chloroform ausgezogen, da entgegen der Angabe von Tiemann [2]) das Camphersemikarbazon in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich ist, das Isocamphersemikarbazon dagegen nur mäßig. Das zurückbleibende Semikarbazon wurde mit 30%iger Schwefelsäure zerlegt und das ausgeätherte Rohöl direkt auf das

Oxim des Isocamphers

verarbeitet, indem es mit freiem methylalkoholischem Hydroxylamin oxymiert und das gebildete Oxim aus Ligroin umkristallisiert wurde. Es schmolz bei 105°.

Reduktion des Oxims.

Das so gereinigte Oxim wurde in methylalkoholischer Lösung nach Paal reduziert. Nach vollständiger Sättigung machte sich hier ebenfalls durch den Geruch Anwesenheit von Base bemerkbar. Die Lösung wurde daher mit Schwefelsäure angesäuert und Wasserdampf eingeleitet. Das übergegangene Öl gab ein Semikarbazon, das mit dem des Dihydropinolons identisch war.

Wie schon bemerkt wurde, wird das Camphernitrimin erst bei höherer Temperatur von der Schwefelsäure zerlegt, als das Fenchonnitrimin, und die Reaktion ist daher hier leichter in den richtigen Temperatur-

1) Als einmal die Schwefelsäure beim Eintragen des Nitrimins zu kalt gehalten wurde, schied sich aus dem übergangenen grünlichen Öl ein fester Körper ab, der nach dem Umkristallisieren auf Methylalkohol bei 114° schmolz und ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 111° gab.

2) Ber. 28, 2192.

grenzen zu halten. Dieser Umstand könnte es günstiger erscheinen lassen, wenn es sich überhaupt nur um die Darstellung von Isocampher handelt, den Campher als Ausgangsmaterial zu wählen. Nun läßt sich aber einerseits das Fenchonoxim sehr leicht in genügender Reinheit herstellen, während das Campheroxim nur schwierig ganz frei von Campher zu bekommen ist, anderseits entsteht das Fenchonnitrimin in besserer Ausbeute als das Camphernitrimin aus dem zugehörigen Oxim. Da diese beiden Umstände vielmehr ins Gewicht fallen, so ist es trotz der leichteren Zerlegung des Camphernitrimins doch günstiger, das Fenchon als Ausgangsmaterial zu wählen.

III. Anhang: Über die Additionsfähigkeit von Schwefelammon an ungesättigte hydroaromatische Ketone.

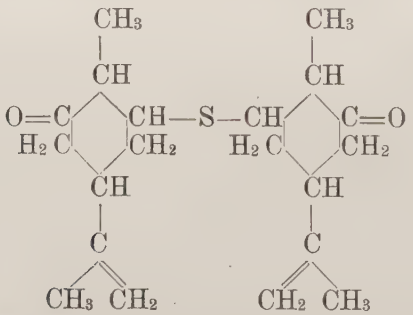
Im Jahre 1849 hatte Varrentrapp gefunden, daß Carvon mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung eine wohl charakterisierte feste Verbindung zu geben vermag. Diese Beobachtung blieb vereinzelt, bis Wallach zeigte, daß Pinocarvon, Carvotanaceton und Isopropylcyklohexenon ebenfalls imstande sind, mit Schwefelwasserstoff feste Körper zu bilden. Er fand, daß den Ölen, die zu solchen Verbindungen geneigt sind, allen die Kombination — C : C—CO — gemeinsam ist und sprach darum die Vermutung aus, daß diese das Additionsvermögen bedinge. Es ist nun von großem Interesse, diesen Satz auf seine

allgemeine Gültigkeit hin zu prüfen, weil dadurch vielleicht in dem Vermögen, mit Schwefelammon Verbindungen einzugehen, eine Reagenz auf die eben erwähnte Kombination gegeben ist. In diesem Sinne prüfte Mallison[1]) eine ganze Reihe von α,β-ungesättigten Ketonen und fand, daß ihr Verhalten die obige Vermutung bestätigt. Auch die nachstehenden Körper mit konjugierter Doppelbindung

Δ^6-Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexenon-5
Δ^6-Methyl-1-3-Cyklohexenon-5
Δ^1-Menthenon
Δ^4-Menthenon
Isothujon

wurden auf ihr Verhalten gegen Schwefelammon geprüft und gefunden, daß sie ebenfalls Additionsprodukte zu geben vermögen.

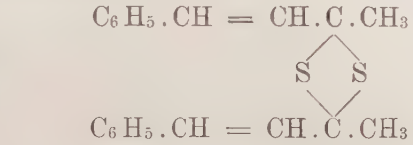
Während dem Schwefelwasserstoffcarvon die einfache Formel $C_{20}H_{30}O_2S$ zukommt und Wallach ihm daher folgende Konstitution zuschreibt:



fand schon Mallison, daß nicht alle Verbindungen sich aus 2 Molekülen Keton und 1 Molekül Schwefelwasser-

1) Diss. Gött. 1907.

stoff zusammensetzen, daß vielmehr den meisten Verbindungen ein komplizierterer Bau zukommt. Auch aus fettaromatischen ungesättigten Ketonen sind durch Einwirkung von Schwefelammon schwefelhaltige Körper von komplizierter Konstitution gewonnen worden, so von Fromm und Höller[1]) aus Benzylidenaceton das Duplobenzylidenthioaceton:



Die bei den Schwefelwasserstoffverbindungen aus Δ^6-Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexenon-5 und Δ^6-Dimethyl-1.3-Cyklohexenon-5 gefundenen analytischen Daten weisen darauf hin, daß auch in ihnen Körper von recht komplizierter Zusammensetzung vorliegen. Freilich erschwerte die große Neigung dieser Verbindungen, sich ölig oder amorph abzuscheiden, die Reinigung in hohem Maße und daher ist es möglich, daß die zur Verbrennung benutzten Substanzen nicht ganz einheitlich waren.

1. Verbindung aus Δ^6-Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexenon-5.

Je 5 g des frisch destillierten Ketons wurden mit 50 g frisch mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol versetzt und unter Eiskühlung 3—4 Stunden ein langsamer Strom von trockenem Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich rosa und erstarrt in den meisten Fällen zu einem Kristallbrei von Am-

1) Ber. 40, 2982.

monsulfid. Die Flüssigkeit wird gut verschlossen 24 Stunden an der kalten stehen gelassen und die abgeschiedene weiße Masse abfiltriert. Bisweilen scheidet sich der Körper ölig aus und ist in dieser Form kaum zu reinigen, da er beim Destillieren sich zersetzt. In das Filtrat wird nun Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, das abgeschiedene feste Produkt abfiltriert und dies Verfahren mehrere Male wiederholt. Die so gewonnene Substanz wurde zur Entfernung von Schwefel mit wässerigem schwefligsaurem Schwefelammon durchgeschüttelt, getrocknet, in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst und durch einen großen Überschuß von Ligroin ausgefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde ein weißer Körper erhalten, der bei 200° unter Zersetzung schmolz. Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1400 g gaben 0,2802 CO_2 und 0,1198 H_2O
0,1207 g gaben 1,6 ccm N bei 738 mm u. 18°
0,1429 g gaben 0,0120 $BaSO_4$

C	54,59
H	9,58
N	1,15
S	1,58

2. Verbindung aus 2⁶-Dimethyl-1.3-Cyklohexenon-5.

Das frisch destillierte Keton wurde in ganz analoger Weise wie 1. mit Schwefelammon behandelt. Die Neigung zu öligen Ausscheidungen war hier noch größer. Der gelbliche Körper wurde ebenfalls durch Chloroform und Ligroin gereinigt und schmolz dann bei 185° unter

Zersetzung. Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1587 g gaben 0,3948 CO_2 und 0,1058 H_2O
0,1432 g gaben 0,0115 $BaSO_4$

C	67,85
H	7,43
S	1,10

3. Verbindungen aus Δ^1-Menthenon, Δ^3-Menthenon und Isothujon

wurden in ganz derselben Weise als weiße, feinkristallinische Körper erhalten, jedoch nicht näher untersucht.

Es ist interessant festzustellen, daß auch gesättigte cyklische Ketone Verbindungen mit Schwefelwasserstoff geben und zwar gelang es, diese beim Methyl-1-Cyklohexanon-4 und beim Dimethyl-1.3-Cyklohexanon-5 in fester Form zu erhalten. Während bei der Einwirkung von Schwefelammon auf ungesättigte Ketone die Lösung sich stets rötlich zu färben pflegt, bleibt sie bei den gesättigten vollkommen farblos.

Zusammenfassung.

1) Die gesättigten cyklischen Ketone sieden um so niedriger je näher die Karbonylgruppe dem Hauptsubstituenten steht.

2) Die Konstanten des Methyl-1-Isopropyl-3-Cyklohexanon-5 und des Dimethyl-1.3-Cyklohexanon-5 wurden neu bestimmt.

3) An das Dimethyl-1.3-Cyklohexanon-5 wurde

nach Grignard Jodmethyl addiert und aus dem durch Hydrolyse erhaltenen tertiären Alkohol durch Wasserabspaltung das Tetrahydromesitylen erhalten, das durch Glykol, Nitrosochlorid und Nitrolpiperid näher charakterisiert wurde.

4) Die Konstitution des sog. Dihydroisocamphers $C_{10}H_{18}O$ wurde bestimmt als die eines Acetyl-1-Isopropyl-3-Cyklopentans festgelegt, da er sich als identisch mit dem schon bekannten Dihydroisopinolon erwies.

5) Der sog. Isocampher enthält ebenfalls einen Fünfring.

6) Eine Reihe von ungesättigten hydroaromatischen Ketonen mit konjugierter Doppelbindung gaben mit Schwefelammon feste Additionsprodukte; auch bei einigen gesättigten Ketonen konnten feste Verbindungen mit Schwefelammon erhalten werden.

Lebenslauf.

Ich, Hans H. Schlubach, bin geboren am 9. September 1889 zu Hamburg. Ich besuchte dort die Gelehrtenschule des Johanneums, die ich Michaelis 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte 7 Semester in München Chemie und wandte mich Ostern 1911 nach Göttingen, um dort meine Studien zu beenden.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In München: v. Baeyer, Ebert, Groth, Hofmann, Piloty, Prandtl, Röntgen.

In Göttingen: Borsche, Kötz, Peter, Wallach.